Untersuchungen über einige Dihalogenderivate des ortho-Toluchinolins

und über

substituierte ortho-Chinolinkarbonsäuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSPHOISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

ACAD. LUDO BAT. BIBL.

VON

BRUNO KUENZER

AUS

FREIBURG i. Br.

FREIBURG i. Br.

SPEYER & KAERNER

Universitätsbuchhandlung

1910.

Prodekan:
Geheimrat Prof. Dr. Lüroth.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Einleitung.

Während die Halogenderivate des Chinolins schon in großer Zahl dargestellt und untersucht wurden, sind von den Halogensubstitutionsprodukten des ortho-Toluchinolins bis jetzt nur sehr wenige bekannt.

Von den Verbindungen, die das Halogen auf der Benzolseite enthalten, waren außer den ω-Derivaten, in denen die Seitenkette substituiert ist, nur das p-Brom-o-Toluchinolin, das ana-Brom-o-Toluchinolin, sowie das ana-p-Dibrom-o-Toluchinolin bekannt, von denen das erstere von Alt[1] und die beiden anderen von Volger[2] und Wolf Müller[3] hergestellt und beschrieben worden sind.

Es wurde mir nun von Herrn Dr. Howitz die Aufgabe gestellt, zunächst in die leicht zugänglichen Brom-Amido-o Toluchinoline über die Diazoverbindung nach der Reaktion von Sandmeyer Chlor einzuführen und so vielleicht zu Chlor-Brom-o-Toluchinolinen zu gelangen. Dabei gab sich gleichzeitig Gelegenheit zu untersuchen, ob der seiner Zeit zuerst von Schweisthal[4] und später von Kern[5] und Bercher[6] bei den Bromamidochinolinen beobachtete Austausch von Brom gegen Chlor auch bei den Bromamidotoluchinolinen stattfindet.

---

[1] Liebigs Ann. 252, 322.
[2] Volger, Inaug.-Diss. Frbg. 1896.
[3] W. Müller, Inaug.-Diss. Frbg. 1897.
[4] Schweisthal, Inaug.-Diss. Frbg. 1905.
[5] Kern, Inaug.-Diss. Frbg. 1906.
[6] Bercher, Inaug.-Diss. Frbg. 1907.

Ferner konnte ich aus den betreffenden Brom-amidotoluchinolinen durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod zu den entsprechenden Jod-Brom-o-Toluchinolinen gelangen, deren Untersuchung ebenfalls ein gewisses Interesse bot.

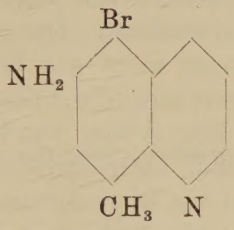
Im weitern Verlauf meiner Arbeit suchte ich durch Oxydation der Methyl-Gruppe in substituierten o-Toluchinolinen mittelst CrO_3 zu den entsprechenden substituierten Chinolin-o-karbonsäuren zu gelangen, um diese in ihren Eigenschaften zu studieren. Ich habe sowohl die ana-Brom-o-Chinolinkarbonsäure als auch die p-Nitro-o-chinolinkarbonsäure auf diesem Wege erhalten, während die ana-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure schon früher von Arndt[1] gewonnen und ausführlicher beschrieben worden ist.

Die p-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure konnte leicht zu der betreffenden Amidosäure reduziert werden, und auch diese Verbindung wurde in ihren chemischen Eigenschaften untersucht.

---

[1] Arndt, Inaug.-Diss. Frbg. 1908.

Darstellung von ana-Brom-p-Amido-o-Toluchinolin.



Um das Ausgangsprodukt ana-Brom-p-Amido-o-Toluchinolin zu gewinnen, mußte ich erst das p-Nitro-o-Toluchinolin nach der Synthese von Skraup aus dem betreffenden Nitro-o-toluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1.2.5.$) darstellen, welches ich von den Höchster Farbwerken bezog. Ich hielt mich zunächst an die Angaben von Lellman und Ziemssen[1], die das p-Nitro-o-Toluchinolin zuerst dargestellt und beschrieben haben. Auch Wolf Müller[2] hatte sich das nötige Material seiner Zeit nach dieser Vorschrift hergestellt. Die Ausbeuten, die ich dabei erhielt, waren aber keineswegs günstig; besonders ist die Destillation des gebildeten Produktes mit Wasserdampf eine sehr langwierige Operation. Ich versuchte deshalb die Skraupsche Synthese statt mit Nitrobenzol nach der Modifikation von Knüppel[3] mit Arsensäure auszuführen und erzielte damit vorzügliche Resultate. 25 g Arsensäure, 50 g konz. Schwefelsäure, 55 g Glyzerin und 27,5 g Nitro-toluidin werden in einem Kolben am Rückflußkühler erhitzt, und zwar

[1] B. B. 24, 2116.
[2] W. Müller, Inaug.-Diss. Frbg. 1897.
[3] Knüppel, B. 29, 705.

zuerst nur langsam bis zum Eintritt der Reaktion. Man erhält dann die Reaktionsmasse noch 2 bis 3 Stunden in mäßigem Sieden. Das erkaltete Gemisch verdünnt man hierauf mit ziemlich viel Wasser und macht mit Natronlauge alkalisch. Das hierbei kristallinisch ausfallende Nitrotoluchinolin wird abgesaugt und auf einem Tonteller gut getrocknet. Das erhaltene dunkle Rohprodukt wurde nun nicht mit Wasserdampf gereinigt, sondern wiederholt mit Äther am Rückflußkühler extrahiert. Der Äther wurde abdestilliert, und das zurückbleibende rötlichgelbe Produkt erwies sich fast rein und frei von Nitrotoluidin. Der Schmelzpunkt lag bei 129°. Die Ausbeuten an Nitro-o-Toluchinolin betrugen 70 bis 80% des angewendeten Ausgangsmaterials.

Die Reduktion des Nitrotoluchinolins nahm ich nach der von Wolf Müller[1] angegebenen Methode mit Eisenpulver und Essigsäure vor, wobei ich recht gute Ausbeuten erzielte.

Die Bromierung dieses so gewonnenen Amidoproduktes wurde ebenfalls nach Wolf Müllers[1] Angaben in Eisessiglösung ausgeführt, und das erhaltene ana-Brom-p-amido-o-Toluchinolin zeigte den von ihm angegebenen Schmelzpunkt von 120°.

Howitz und Schweisthal[2] stellten bei ihren Untersuchungen über Bromamidochinoline fest, daß beim Ersatz der Amido-Gruppe durch Chlor nach Sandmeyer auch das Bromatom vollständig durch Chlor vertreten wird, wenn nämlich Brom und Amido-Gruppe sich zu einander in ortho Stellung befinden.

Es war nun interessant festzustellen, ob beim Einführen von Chlor nach Sandmeyer auch beim Bromamidotoluchinolin, wobei Brom und Amido-Gruppe sich

---

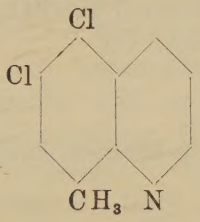
[1] W. Müller, Inaug.-Diss. Frbg. 1897.

[2] Schweisthal, Inaug.-Diss. Frbg. 1905.

zueinander ebenfalls in ortho Stellung befinden, der gleiche Vorgang eintreten werde.

Der Versuch bewies denn auch, daß nicht ana-Brom-p-Chlor-o-Methylchinolin entsteht, sondern daß auch in diesem Falle ein vollständiger Ersatz des Bromatoms durch Chlor eintritt, und ana-p-Dichlor-o-Methylchinolin gebildet wird.

Ana-p-Dichlor-o-Methylchinolin.



Ausgehend vom ana-Brom-p-Amido-o-Toluchinolin versuchte ich an Stelle der Amido-Gruppe Chlor einzuführen. Zu diesem Zwecke wurde die Amido-Verbindung in Salzsäure gelöst, diazotiert und der Sandmeyerschen Reaktion unterworfen, indem ich die kalte Diazolösung in eine Lösung von der erforderlichen Menge Kupferchlorür in konzentrierter Salzsäure bei etwa 40° einfließen ließ. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird das Gemisch alkalisch gemacht und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Hierbei scheidet sich das Reaktionsprodukt in weißen Flocken ab. Das rohe ana-p-Dichlortoluchinolin kann aus Alkohol umkristallisiert werden. Es bildet kleine weiße Nädelchen, die den Schmelzpunkt 74° zeigen.

Analyse:

Halogenbestimmung.

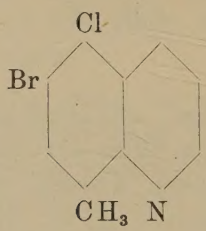
Subst.: 0,1794 g. Chlorsilber: 0,2390 g.

($C_{10}H_7NCl_2$. Mol.-Gew. 212.)

Berechnet:	Gefunden:
33,49 % Cl	32,94 % Cl.

Das Halogensilber wurde im Asbeströhrchen gewogen; durch längeres Durchleiten von Chlor unter Erwärmen konnte ich feststellen, daß keine Abnahme stattfand. Es lag demnach überhaupt kein Bromsilber sondern nur Chlorsilber vor.

Ana-Chlor-p-Brom-o-Toluchinolin.



Zur Darstellung dieser Verbindung mußte ich vom ana-Amido-p-Brom-o-Toluchinolin ausgehen. Um dieses Ausgangsprodukt zu erhalten, stellte ich mir zunächst ana-Nitro-o-Toluchinolin durch direktes Nitrieren von o-Methylchinolin nach der von Nölting und Trautmann[1] gegebenen Vorschrift dar. Das so gewonnene Nitrotoluchinolin wurde dann zu dem betreffenden Amin mittelst Eisenpulver und Essigsäure nach den Angaben der gleichen Forscher[2] reduziert.

[1] B. 23, 3673.

[2] B. 23, 3674.

Bei der Bromierung des gewonnenen ana-Amido-o-Toluchinolins verfuhr ich nach der von Wolf Müller[1] angegebenen Vorschrift. Ich erhielt das p-Brom-ana-Amido-o-Toluchinolin in guter Ausbeute, und vom gleichen Schmelzpunkt von 120°, wie ihn Volger[2] angibt, der diese Verbindung zuerst dargestellt hat.

Im Gegensatz zu dem ana-Brom-p-Amidotoluchinolin findet beim Einführen von Chlor an Stelle der Amidogruppe in dem ana-Amido-p-Brom-o-Toluchinolin kein vollkommener Ersatz des zur Amidogruppe ebenfalls orthoständigen Bromatomes durch Chlor statt. Diese Tatsache steht ganz im Einklang mit den Resultaten, die Kern[3] bei der Untersuchung von Ortho-ana-Dichlor-p-Bromchinolin und später Bercher[4] in einem analogen Falle fanden. Dabei ergab sich nämlich, daß die Beweglichkeit des zur Amidogruppe orthoständigen Bromatoms durch das zweite Bromatom, das in Parastellung zur Amidogruppe steht, stark behindert wird. Denselben Einfluß scheint hier bei der vorliegenden Substanz die zur Amidogruppe in Parastellung befindliche Methylgruppe auszuüben.

Um in das ana-Amido-p-Brom-o-Toluchinolin für die Amidogruppe nach der Reaktion von Sandmeyer Chlor einzuführen, wurde die Verbindung in mäßig konzentrierter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung die nötige Menge Natriumnitrit eingetragen. Nach einigem Stehen goß ich die Diazolösung langsam in eine auf 40° erwärmte Lösung von Kupferchlorür in starker Salzsäure, wobei lebhafte Stickstoffentwicklung eintrat, die durch mäßiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt wurde. Das Gemisch wurde dann alkalisch

[1] W. Müller, Inaug.-Diss. Frbg. 1897.
[2] Volger, Inaug.-Diss. Frbg. 1896.
[3] Kern, Inaug.-Diss. Frbg. 1906.
[4] Bercher, Inaug.-Diss. Frbg. 1907.

gemacht und das gebildete Produkt mit Wasserdampf übergetrieben. Der Stoff setzt sich hierbei in weißen Flocken ab, die aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 82° ergeben.

Die so erhaltene Verbindung stellt aber kein einheitliches Produkt dar, sondern besteht aus einem Gemische von Dichlor-o-Toluchinolin mit Chlor-Brom-o-Toluchinolin; denn die davon ausgeführten Halogenbestimmungen ergaben für Chlor-Bromtoluchinolin einen zu niedrigen Brom- und einen zu hohen Chlorgehalt.

Analyse.

Halogenbestimmung I.

Subst.: 0,2122 g. Halogensilber: 0,2752 g.

Abnahme im Chlorstrom: 0,0226 g.

($C_{10}H_7NBrCl$. Mol.-Gew. 256,5.)

Berechnet:	Gefunden:
31,19 % Br.	19,15 % Br.
13,84 % Cl.	20,94 % Cl.

Halogenbestimmung II.

Subst.: 0,1812 g. Halogensilber: 0,2332 g.

Abnahme in Chlorstrom: 0,0202 g.

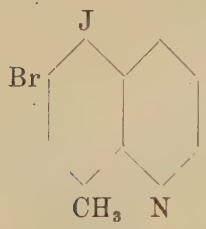
($C_{10}H_7NBrCl$. Mol.-Gew. 256,5.)

Berechnet:	Gefunden:
31,19 % Br.	20,01 % Br.
13,84 % Cl.	20,17 % Cl.

Im nachfolgenden sollte versucht werden, in den beiden oben verwendeten Brom-Amido-o-Toluchinolinen die

NH_2-Gruppe über die Diazoverbindung durch Jod zu ersetzen und die betreffenden Jod-Brom-o-Toluchinoline zu gewinnen. Da hierbei ein Austausch der Halogene untereinander ausgeschlossen erschien, mußte man glatt zu den gewünschten Stoffen gelangen, was auch in der Tat der Fall war.

Ana-Jod-p-Brom-o-Toluchinolin.



Ana-Jod-p-Brom-o-Toluchinolin wird erhalten aus ana-Amido-p-Brom-o-Methylchinolin, dessen Darstellung oben genauer angegeben ist. Man löst diese Verbindung in Schwefelsäure (2 Teile konzentrierte H_2SO_4, 3 Teile Wasser), diazotiert, trägt in diese Lösung unter Kühlung die erforderliche Menge Jodkaliumlösung ein und erwärmt auf dem Dampfbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Zur Abscheidung des ana-Jod-p-Brom-o-Toluchinolins wird das Reaktionsgemisch alkalisch gemacht und die freie Base hieraus mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es ist eine längere Behandlung mit Wasserdämpfen notwendig, da sich das ana-Jod-p-Brom-o-Toluchinolin nur schwer übertreiben läßt. Letzteres kristallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln, die sich am Lichte rötlich färben und den Schmelzpunkt 94° zeigen.

Analyse.

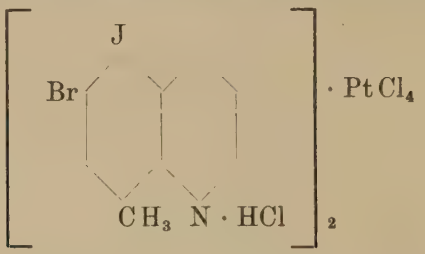
Gesamthalogenbestimmung.

Subst.: 0,2054 g. Halogensilber: 0,2473 g.

($C_{10}H_7NBrJ$. Mol.-Gew. 348.)

Berechnet:	Gefunden:
59,48% Br + J.	58,92% Br + J.

Platindoppelsalz des ana-Jod-p-Brom-o-Toluchinolins.



Wenn das Jod-Brom-o-Toluchinolin auch eine ziemlich schwache Base darstellt, so war dennoch zu erwarten, daß es noch ein Platindoppelsalz bilden würde

Zur Darstellung dieses Salzes wird ana-Jod-p-Brom-o-Toluchinolin in wenig konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst und in der Wärme mit Platinchlorid versetzt. Der beim Erkalten entstandene feinkristalline Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren mit konzentrierter Salzsäure und Alkohol (halb konz. HCl. halb Alkohol) ausgewaschen.

Das Platindoppelsalz enthält kein Kristallwasser.

Analyse.

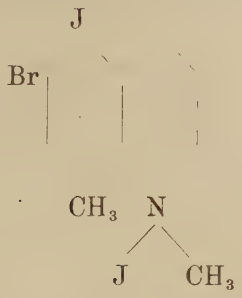
Platinbestimmung.

Subst.: 0,2278 g. Platin: 0,0400 g.

($(C_{10}H_7NBrJHCl)_2PtCl_4$. Mol.-Gew. 1106.)

Berechnet:	Gefunden:
17,62% Pt.	17,56% Pt.

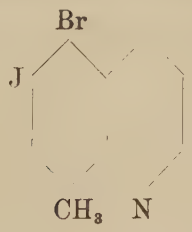
Jodmethylat des ana-Jod-p-Brom-o-Toluchinolins.



Wegen der schwachen Basizität des ana-Jod-p-Brom-o-Toluchinolins ist ein Jodmethylat nur schwer und in geringer Ausbeute zu erhalten. Selbst bei 10—12stündigem Erhitzen der beiden Componenten im Bombenrohr auf 140—150° werden nur sehr kleine Mengen des Jodmethylats gebildet, während der größte Teil der Substanz verharzt. Das Rohprodukt wurde verschiedene Male mit Äther ausgezogen und dann in heißem Wasser gelöst. Aus der stark eingedampften Lösung scheiden sich allmählich glänzende, gelbe Kriställchen aus, welche bei 210—212° schmelzen.

Eine Analyse konnte wegen Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden.

Ana-Brom-p-Jod-o-Toluchinolin.



Diese Verbindung wird auf die nämliche Weise wie das ana-Jod-p-Brom-o-Toluchinolin dargestellt.

Als Ausgangsmaterial diente mir hierzu das ana-Brom-p-Amido-o-Toluchinolin, dessen Gewinnung ich schon eingangs der Arbeit näher beschrieben habe. Ana-Brom-p-Amido-o-Toluchinolin wird in Schwefelsäure (2 Teile konz. H_2SO_4, drei Teile Wasser) gelöst. Man diazotiert, trägt in die Diazolösung unter Kühlung Jodkaliumlösung ein und erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Das Reaktionsgemisch wird hierauf alkalisch gemacht, und die freie Base mit Wasserdampf übergetrieben. Sie scheidet sich im Wasser als rötlich gefärbte kristallinische Masse ab, die aus Alkohol in hellrosa Nadeln vom Schmelzpunkt 99° kristallisiert. Das Einleiten von Wasserdampf muß auch in diesem Falle sehr lange fortgesetzt werden, da die Verbindung mit Wasserdampf nur sehr schwer flüchtig ist.

Analyse.

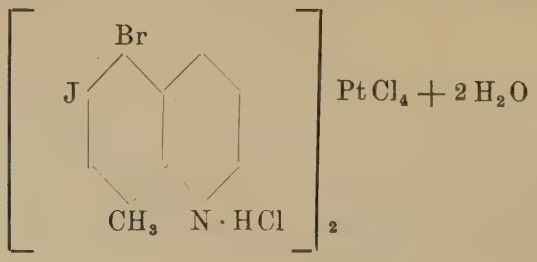
Gesamthalogenbestimmung.

Subst.: 0,207 g. Halogensilber: 0,2524 g.

($C_{10}H_7NBrJ$. Mol.-Gew. 348.)

Berechnet:	Gefunden:
59,48 % Br + J.	58,67 % Br + J.

Platindoppelsalz des ana-Brom-p-Jod-o-Toluchinolins.



Das Platindoppelsalz wird leicht auf die übliche Weise erhalten. Ich löste das ana-Brom-p-Jod-o-Toluchinolin in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure und etwas Alkohol und versetzte die heiße Lösung mit Platinchlorid. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz feinkristallinisch gelb ab. Dieses Salz enthält 2 Moleküle Kristallwasser, die beim Erhitzen auf 120° entweichen.

Analyse.

Kristallwasserbestimmung.

0,2058 g Subst. verloren bei 120°: 0,0058 g H_2O.

($(C_{10}H_7BrJNHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Mol.-Gew. 1142.)

Berechnet:	Gefunden:
3,15 % H_2O.	2,86 % H_2O.

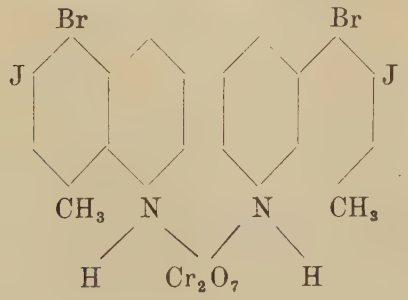
Platinbestimmung.

Subst.: (Wasserfrei): 0,2000 g. Platin: 0,0348 g.

($(C_{10}H_7NBrJ \cdot HCl)_2PtCl_4$. Mol.-Gew. 1106.)

Berechnet:	Gefunden:
17,62 % Pt.	17,40 % Pt.

Bichromat des ana-Brom-p-Jod-o-Toluchinolins.



Zur Darstellung dieses Salzes wird ana-Brom-p-Jod-o-Toluchinolin in mäßig konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze gelöst. Wird zu dieser Flüssigkeit langsam eine wässrige, nicht zu verdünnte Lösung von Kaliumbichromat im Überschuß gegeben, so fällt das Pyrochromat als bräunliches Oel aus, das beim Abkühlen rasch zu einer rötlichen Kristallmasse erstarrt. Durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser erhält man das Bichromat in schönen langen orangegelben Nadeln, die sich bei 150° unter Schwärzung und Aufschäumen zersetzen. Die Kristalle sind wasserfrei.

Analyse.

Chrombestimmung.

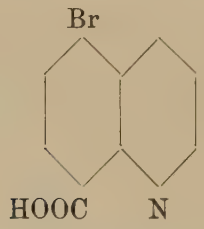
Subst.: 0,2202 g. Cr_2O_3: 0,0364 g.

($C_{20}H_{16}N_2Br_2J_2Cr_2O_7$. Mol.-Gew. 914.)

Berechnet:	Gefunden:
11,38% Cr.	11,32% Cr.

Die Analyse wurde durch Glühen der Substanz ausgeführt.

Ana-Brom-o-Chinolinkarbonsäure.



Da, wie Arndt[1] gezeigt hat, die Oxydation von ana-Nitro-o-Toluchinolin zu der entsprechenden Karbon-

[1] Arndt, Inaug.-Diss. Frbg. 1908.

säure mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung leicht und mit Erzielung befriedigender Ausbeuten gelingt, so versuchte ich auch aus dem ana-Brom-o-Toluchinolin auf dem gleichen Wege zu der Bromkarbonsäure zu gelangen, um diese noch unbekannte Säure in ihren Eigenschaften zu studieren.

Von dem dazu nötigen ana-Brom-o-Toluchinolin stand mir eine größere Menge zur Verfügung, da es leicht aus dem ana-Amido-o-Toluchinolin nach Sandmeyer erhalten werden kann.

Nach verschiedenen von mir angestellten Versuchen fand ich das folgende Oxydationsverfahren zur Darstellung der ana-Brom-o-Chinolinkarbonsäure als das zweckmäßigste.

10 g des Brommethylchinolins werden in einer Mischung von 50 g Schwefelsäure mit dem gleichen Volumen Wasser gelöst. Die Flüssigkeit wird am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und eine konzentrierte Lösung von CrO_3 in Wasser allmählich hinzugegeben. Man braucht etwa dreimal soviel CrO_3 als berechnet, da ein Teil immer weitergehend oxydiert wird. Nach 4—5stündigem Erhitzen tritt keine Reduktion der Chromsäure mehr ein. Man gießt das Oxydationsprodukt dann in viel heißes Wasser. Beim Abkühlen scheidet sich die ana-Brom-o-Chinolinkarbonsäure sehr schnell in dicken weißen Flocken aus, da sie in kaltem Wasser nur wenig löslich ist.

Die Reingewinnung dieser Säure ist deswegen sehr bequem und einfach, da die in anderen Fällen nötige Entfernung der Schwefelsäure, der überschüssigen Chromsäure und des Chromoxyds mit Ätzbaryt hier überflüssig ist.

Aus Wasser wie aus Alkohol läßt sich die Säure umkristallisieren. Sie bildet feine, gelblichweiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 215—218°, die kein Kristallwasser enthalten.

Analyse.

Brombestimmung.

Subst.: 0,1924 g. Bromsilber: 0,1414 g.

($C_{10}H_6NBrO_2$. Mol.-Gew. 252.)

Berechnet:	Gefunden:
31,74 % Br.	31,27 % Br.

C- und H-Bestimmung.

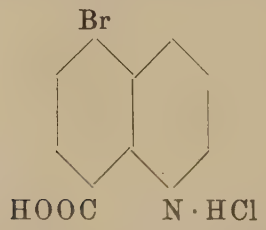
Subst.: 0,1432 g. 0,2506 g CO_2 · 0,0346 g H_2O.

($C_{10}H_6NBrO_2$. Mol.-Gew. 252).

Berechnet:	Gefunden:
47,61 % C.	47,73 % C.
2,38 % H.	2,70 % H.

Von der ana-Brom-o-Chinolinkarbonsäure stellte ich sowohl mit Säuren als mit Basen Salze dar, um den basischen und auch den sauren Charakter der Verbindung zu kennzeichnen.

Salzsaures Salz der ana-Brom-o-Chinolinkarbonsäure.



Die ana-Brom-o-Chinolinkarbonsäure ist noch eine so starke Base, daß sie sich in viel verdünnter Salzsäure, besonders in der Wärme, leicht löst. Dampft man die Lösung etwas ein und läßt im Exsikkator er-

kalten, so scheidet sich das salzsaure Salz allmählich in feinen Nadeln von fast weißer Farbe ab.

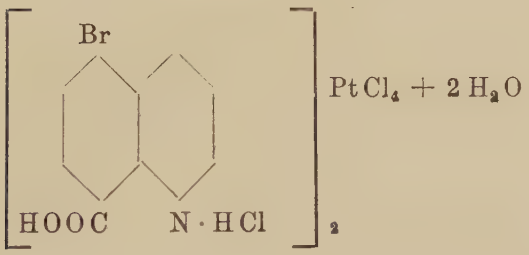
Analyse.

0,1498 g Subst. ergaben bei der Fällung mit $AgNO_3$ 0,0757 g Ag Cl.

($C_{10}H_7NO_2BrCl$. Mol.-Gew. 288,5.)

Berechnet:	Gefunden:
12,30 % Cl.	12,49 % Cl.

Platindoppelsalz der ana-Brom-o-Chinolinkarbonsäure.



Auch ein Platindoppelsalz vermag die ana-Brom-o-Chinolinkarbonsäure zu bilden.

Wird sie in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von wenig konzentrierter HCl gelöst und die warme Lösung mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich das Salz beim Abkühlen langsam in Form eines feinen, glänzend gelben kristallinen Niederschlages ab, den man absaugt und mit verdünnter Salzsäure und Alkohol auswäscht. Das Platindoppelsalz enthält zwei Moleküle Kristallwasser.

Analyse.

H_2O-Bestimmung.

0,2056 g Subst. verloren bei 120° 0,0086 g H_2O.

$(Br \cdot COOH \cdot C_9H_5N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2\,H_2O$.

Mol.-Gew. 950.

Berechnet:	Gefunden:
3,90 % H_2O.	4,18 % H_2O.

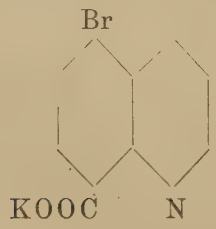
Platinbestimmung.

Subst. wasserfrei: 0,1970 g. Platin: 0,0418 g.

$(Br \cdot COOH \cdot C_9H_5 \cdot N \cdot HCl)_2\ PtCl_4$. Mol.-Gew. 914.

Berechnet:	Gefunden:
21,32 % Pt.	21,22 % Pt.

Kaliumsalz der ana-Brom-o-Chinolinkarbonsäure.



Die Säure wird in kochendem Wasser gelöst und mit reinem kohlensauren Kalium bis zur neutralen Reaktion versetzt. Aus der sehr weit eingedampften Lösung scheidet sich das Kaliumsalz in Form von fast weißen glänzenden Kristallen ab, die in Wasser sehr leicht löslich sind und kein Kristallwasser enthalten.

Analyse.

Kaliumbestimmung.

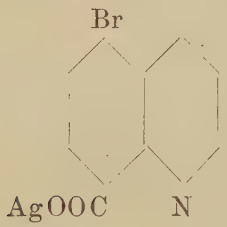
Subst.: 0,1948 g. 0,0566 g K_2SO_4.

($C_{10}H_5NO_2BrK$. Mol.-Gew. 290.)

Berechnet:	Gefunden:
13,44% K.	13,05% K.

Die Analyse wurde durch Abrauchen mit H_2SO_4 und darauffolgendes Glühen ausgeführt.

Silbersalz der ana-Brom-o-Chinolinkarbonsäure.



Das Silbersalz fällt beim Versetzen der neutralen wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mit $AgNO_3$ als voluminöser weißer Niederschlag, der nach längerem Stehen kristallinisch wird. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit kaltem Wasser wird das Salz auf einem Tonteller getrocknet. Am Lichte färbt es sich rasch dunkel.

Analyse.

Silberbestimmung.

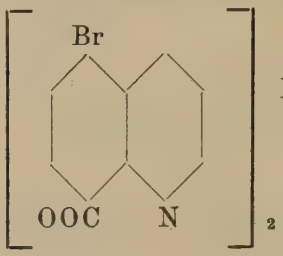
Subst.: 0,2786 g. 0,1106 g AgCl.

($C_{10}H_5NO_2BrAg$. Mol.-Gew. 359.)

Berechnet:	Gefunden:
30,08% Ag.	29,89% Ag.

Die Silberbestimmung wurde durch Lösen des Silbersalzes in verdünnter HNO_3 und Fällen mit HCl ausgeführt.

Bariumsalz der ana-Brom-o-Chinolinkarbonsäure.



$Ba + 1^1/_2 H_2O.$

Eine Lösung der Säure in heißem Wasser wird mit kohlensaurem Baryt bis zur neutralen Reaktion versetzt und dann etwas eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Bariumsalz in Kristallen ab. Abfiltriert und getrocknet bildet es ein gelblichweißes Kristallpulver. Es enthält $1^1/_2$ Moleküle Kristallwasser.

Analyse.

H_2O-Bestimmung.

0,1493 g Subst. verloren bei 120° 0,0059 g H_2O.
($(C_{10}H_5NO_2Br)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$. Mol.-Gew. 666,5.)

Berechnet:	Gefunden:
4,05 % H_2O	3,95 % H_2O.

Ba-Bestimmung.

0,1110 g Subst. (wasserfrei). : 0,0396 g $BaSO_4$.
($(C_{10}H_5NO_2Br)_2Ba$. Mol.-Gew. 639,5.)

Berechnet:	Gefunden:
21,49 % Ba.	21,00 % Ba.

Methylester der ana-Brom-o-Chinolinkarbonsäure.

Dieser kann nach der üblichen Methode aus der Säure durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäure erhalten werden.

1 g der fein zerriebenen Säure wird in 50 ccm reinem Methylalkohol suspendiert und ohne Kühlung bis zur Sättigung trockene gasförmige Salzsäure eingeleitet. Nach längerem Stehen erwärmt man die Reaktionsflüssigkeit einige Zeit auf dem Dampfbade, bis der größte Teil des Alkohols verjagt ist, nimmt mit Wasser auf und macht mit Soda alkalisch. Dabei tritt eine starke Trübung der Flüssigkeit ein, indem sich der Ester in Form von öligen Tropfen abscheidet. Um ihn von der Flüssigkeit zu trennen, wird das Gemisch mehreremal mit Äther ausgeschüttelt, worauf nach dem Verdunsten des Lösungsmittels der Ester in Form eines Öles zurückbleibt, das erst nach 1—2 wöchentlichem Stehen fest wird. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes des Esters bereitete mir das Umkristallisieren erhebliche Schwierigkeiten. Am besten kann man ihn aus Ligroin in fester Form erhalten. Aus dieser Lösung scheidet sich der Methylester beim Verdunsten des Ligroins in langen weißen Nadeln ab, die einen Schmelzpunkt von 37° zeigen. Das Umkristallisieren aus dem genannten Lösungsmittel hat jedoch den Nachteil, daß immer etwas Ligroin an den Kristallen haften bleibt, welches selbst durch längeres Erhitzen auf 110° nur

schwer zu entfernen ist. Deshalb ist auch bei der von dem Ester ausgeführten Analyse der C-Gehalt etwas zu hoch ausgefallen.

Analyse.

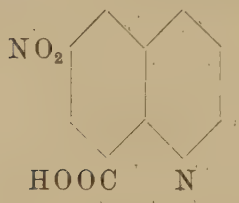
C- und H-Bestimmung.

0,1579 g Subst.: 0,2904 g CO_2. 0,0379 g H_2O.

($C_{11}H_8NO_2Br$. Mol.-Gew. 266.)

Berechnet:	Gefunden:
49,62% C.	50,16% C.
3,00% H.	2,69% H.

P-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure.



Die ana-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure ist zuerst von Howitz und Nöther[1] und später von Arndt[2] durch Oxydation des ana-Nitro-o-Toluchinolins mittels CrO_3 in schwefelsaurer Lösung dargestellt worden. Da diese Oxydation sehr gut vonstatten geht und annehmbare Ausbeute liefert, wurde es mir zur Aufgabe gemacht, dieselbe Methode der Oxydation auch beim p-Nitro-o-Toluchinolin zu versuchen, um auf diese Weise zu der noch unbekannten p-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure zu gelangen.

[1] Howitz und Nöther, B. 39, 2713.

[2] Arndt, Inaug.-Diss. Frbg. 1908.

10 g p-Nitro-o-Toluchinolin, das ich, wie weiter oben beschrieben, nach der Skraupschen Synthese hergestellt hatte, werden in einer Mischung von 50 g H_2SO_4 mit dem gleichen Volumen Wasser gelöst und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man versetzt dann allmählich mit einem großen Überschuß einer konzentrierten Lösung von CrO_3 in Wasser, wobei man etwa dreimal soviel CrO_3 als berechnet braucht, da ein Teil immer weitergehend oxydiert wird. Nach 4—5 stündigem Erhitzen ist die Oxydation beendet. Das Reaktionsgemisch wird dann in viel heißes Wasser gegossen. Die überschüssige Chromsäure, die Schwefelsäure und das Chromoxyd fällt man in der Siedehitze durch Versetzen mit kristallisiertem, mit heißem Wasser zu einem Brei angerührten Ätzbaryt bis zur bleibend alkalischen Reaktion. Den sich bildenden reichlichen Niederschlag saugt man ab und wäscht ihn mehrmals mit heißem Wasser aus. Die Lösung enthält jetzt die Säure als Barytsalz. Um daraus die freie Säure abzuscheiden, dampft man die gelb gefärbte Flüssigkeit etwas ein und versetzt mit Salzsäure, bis die Lösung fast farblos wird. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in schwach hellgelb gefärbten derben Nadeln vom Schmelzpunkt 213° ab. Die p-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure läßt sich aus Alkohol, sowie aus Wasser umkristallisieren und zeigt dann den Schmelzpunkt 218—219°. Aus 10 g Nitrotoluchinolin erhielt ich 2—3 g Säure, was einer Ausbeute von 17—25% entspricht.

Analyse.

N-Bestimmung.

($C_{10}H_6N_2O_4$. Mol.-Gew. 218.)

Subst.: 0,1922 g.

Volumen N 22,8 ccm bei 20°
und 732 mm.

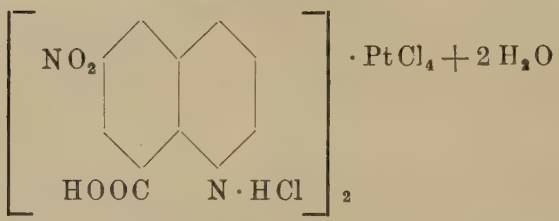
Berechnet:	Gefunden:
12,84 % N.	12,99 % N.

C- und H-Bestimmung.

0,1654 g Subst.: 0,3366 g CO_2. 0,0432 H_2O.
($C_{10}H_6N_2O_4$. Mol.-Gew. 218.)

Berechnet:	Gefunden:
55,05 % C.	55,50 % C.
2,75 % H.	2,92 % H.

Platindoppelsalz der p-Nitro-o-Chinolin-karbonsäure.



Zur Darstellung dieses Salzes löst man die Säure unter Erwärmen in mäßig konzentrierter Salzsäure und versetzt mit Platinchloridlösung im Überschuß. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in rotgelben Blättchen ab, die zwei Moleküle Kristallwasser enthalten.

Analyse.

H_2O-Bestimmung.

0,2277 g Subst. verloren bei 120° 0,0091 g H_2O.
($NO_2COOHC_9H_5NHCl_2PtCl_4 + 2H_2O$. Mol.-Gew. 882.)

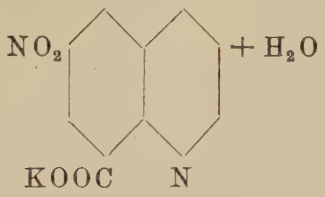
Berechnet:	Gefunden:
4,08 % H_2O.	3,99 % H_2O.

Platinbestimmung.

0,2186 g Subst. (wasserfrei) 0,0506 g Pt.
$(NO_2COOHC_9H_5NHCl)_2PtCl_4$. Mol.-Gew. 846.)

Berechnet:	Gefunden:
23,06 % Pt.	23,15 % Pt.

Kaliumsalz der p-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure.



Um dieses Salz zu erhalten, löst man die Nitrochinolinkarbonsäure in heißem Wasser und versetzt mit reinem Kaliumkarbonat bis zur neutralen Reaktion. Aus der sehr weit eingedampften Lösung scheidet sich das Kaliumsalz in gelben Kristallen ab, die ein Molekül Kristallwasser enthalten.

Analyse.

H_2O-Bestimmung.

0,2958 g Subst. verloren bei 120° 0,0192 g H_2O.
$(C_{10}H_5N_2O_4K + H_2O$. Mol.-Gew. 274,5)

Berechnet:	Gefunden:
6,54 % H_2O.	6,49 % H_2O.

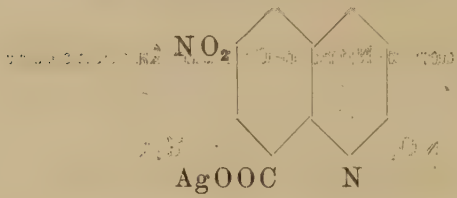
Kaliumbestimmung.

0,2766 g Subst. (wasserfrei) 0,0926 g K_2SO_4.
$(C_{10}H_5N_2O_4K$. Mol.-Gew. 256,5.)

Berechnet:	Gefunden:
15,25 % K.	15,03 % K.

Die Analyse wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen ausgeführt.

Silbersalz der p-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure.



Um das Silbersalz zu erhalten, wird die neutrale Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat im Überschuß versetzt. Der entstandene voluminöse Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Er bildet dann ein grau gefärbtes kristallinisches Pulver, das sich am Licht dunkel färbt.

Analyse.

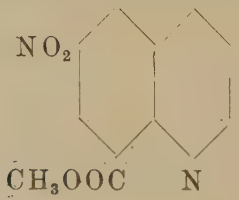
Silberbestimmung.

0,2104 g Subst.: 0,0702 g Ag.

($C_{10}H_5N_2O_4Ag$. Mol.-Gew. 325.)

Berechnet:	Gefunden:
33,24 % Ag.	33,36 % Ag.

Methylester der p-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure.



Die Ester der Nitrochinolinkarbonsäure lassen sich auf zweierlei Weise gewinnen: durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Einleiten von HCl-Gas oder aus dem Silbersalz durch Erhitzen mit Halogenalkyl.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz war deshalb noch von besonderem Interesse, weil dabei auch die Bildung eines mit dem Ester isomeren Betains hätte eintreten können. Es zeigte sich aber, daß in diesem Falle, wie auch von Arndt[1] für die ana-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure festgestellt worden ist, nur der Ester gebildet wird.

Ich erhitzte das Silbersalz mit einem geringen Überschuß an Jodmethyl 2—3 Stunden im Bombenrohr auf 120°. Das Reaktionsprodukt wurde dann fein zerrieben und mehrmals mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers verblieb ein gelblicher Rückstand, der, aus Alkohol umkristallisiert, gelbliche Nädelchen lieferte, die bei 142—143° schmolzen.

Um den Ester der p-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure durch direkte Veresterung in alkoholischer Lösung zu erhalten, wurde 1 g Nitrochinolinkarbonsäure, fein zerrieben, in 50 ccm reinem Methylalkohol suspendiert und ohne Kühlung trockene gasförmige HCl bis zur Sättigung eingeleitet. Man läßt die Reaktionsflüssigkeit mehrere Stunden geschlossen stehen und verjagt dann den größten Teil des Alkohols durch Erwärmen auf dem Dampfbade. Nach dem Verdünnen mit Wasser versetzt man mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion. Der Ester fällt hierbei in Form eines dichten Niederschlages aus, während die unveränderte Säure als Natronsalz gelöst bleibt. Der Ester kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen weißen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 145° zeigen.

[1] Arndt, Inaug.-Diss. Frbg. 1908.

Die Identität dieser Verbindung mit der aus dem Silbersalz erhaltenen ist damit erwiesen.

Analyse.

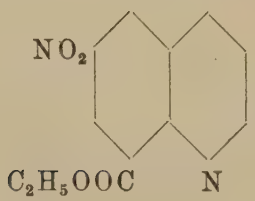
C- und H-Bestimmung.

0,2005 g Subst.: 0,0654 g H_2O. 0,419 g CO_2.

($C_{11}H_8N_2O_4$. Mol.-Gew. 232.)

Berechnet:	Gefunden:
56,89 % C.	56,99 % C.
3,44 % H.	3,65 % H.

Äthylester der p-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure.



Der Äthylester wurde analog dem Methylester durch Behandeln der Säure mit Äthylalkohol und Einleiten von HCl-Gas erhalten.

Versetzt man die verdünnte salzsaure Lösung mit Soda, so entsteht sofort ein weißer Niederschlag. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert scheidet sich der Äthylester in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 119° ab.

Analyse.

C- und H-Bestimmung.

0,1259 g Subst.: 0,2728 g CO_2. 0,0487 g H_2O.

($C_{12}H_{10}N_2O_4$. Mol.-Gew. 246.)

Berechnet:	Gefunden:
58,54% C.	59,09% C.
4,06% H.	4,33% H.

Reduktion der p-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure zur Amidosäure.

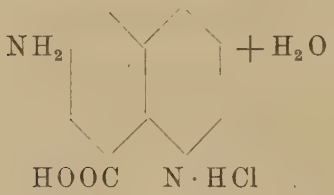
Arndt[1] hatte die Reduktion der ana-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure zu der entsprechenden Amidosäure mittels Zinnchlorür und Salzsäure mit gutem Erfolge ausgeführt, und so durfte ich annehmen, daß auch die Darstellung der p-Amido-o-Chinolinkarbonsäure nach der gleichen Methode gelingen würde. Bei der Ausführung des Versuches hielt ich mich im großen und ganzen an die von Arndt gegebene Vorschrift.

3 g der Säure werden in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 10 g Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure allmählich versetzt. Die Farbe der Lösung, die anfangs rot war, geht dabei nach und nach in Gelb über. Man erwärmt dann noch auf dem Dampfbade und läßt erkalten. Der hiebei sich bildende Niederschlag, das Zinndoppelsalz der Amidosäure, wird abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Zur Gewinnung der Amidosäure muß zuerst das Zinn durch Einleiten von H_2S entfernt werden. Das Doppelsalz wird in

[1] Arndt, Inaug.-Diss. Frbg. 1908.

Wasser gelöst und in die rot gefärbte, im Sieden gehaltene Flüssigkeit H_2S eingeleitet, bis alles Zinn als Schwefelzinn ausgefallen ist. Man filtriert heiß von letzterem ab und läßt das rote Filtrat, nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen, erkalten. Es scheidet sich hieraus das salzsaure Salz der Amidosäure in großen roten Nadeln ab.

Salzsaures Salz der p-Amido-o-Chinolinkarbonsäure.



Das salzsaure Salz ist in heißem Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder in roten Nadeln aus. Diese enthalten 1 Molekül Kristallwasser, das beim Erhitzen über 100° abgegeben wird, wobei die rote Farbe des Salzes in Orangegelb übergeht.

Analyse:

H_2O-Bestimmung.

0,1776 g Subst. verloren bei 100° 0,0132 g H_2O.

($C_{10}H_9N_2O_2Cl + H_2O$. Mol.-Gew.: 242,5.)

Berechnet:	Gefunden:
7,42% H_2O.	7,43% H_2O.

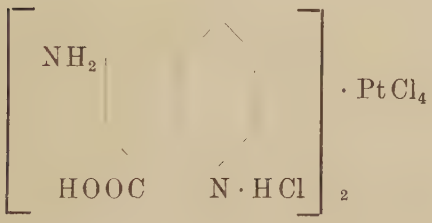
Chlorbestimmung.

0,1644 g Subst. (wasserfrei) ergaben bei der Fällung mit $AgNO_3$ 0,1052 g AgCl.

($C_{10}H_9N_2O_2Cl$. Mol.-Gew.: 224,5.)

Berechnet:	Gefunden:
15,81% Cl.	15,82% Cl.

Platindoppelsalz der p-Amido-o-Chinolinkarbonsäure.



Das salzsaure Salz wird in wenig Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure gelöst. Versetzt man in der Kälte mit Platinchlorid, so fällt das Doppelsalz in gelben Kristallen aus, die kein Kristallwasser enthalten.

Analyse.

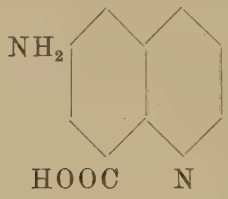
Pt-Bestimmung.

0,149 g Subst.: 0,037 g Pt.

($C_{20}H_{18}N_4O_4Cl_6Pt$. Mol.-Gew.: 786.)

Berechnet:	Gefunden:
24,81% Pt.	24,83% Pt.

p-Amido-o-Chinolinkarbonsäure.



Die Amidosäure wird aus dem salzsauren Salz durch Neutralisation mit Ammoniak erhalten. Man muß mit dem Zusatz von Ammoniak vorsichtig sein, da die Säure von überschüssigem NH_3 sehr leicht als Ammonsalz gelöst wird. Ich verfuhr derart, daß ich das salzsaure Salz mit soviel Wasser aufnahm, daß es sich eben löste. Ich versetzte hierauf in der Wärme tropfenweise mit Ammoniak bis zur eben eintretenden neutralen Reaktion. Die Säure kristallisiert dann aus der Lösung beim Erkalten und längerem Stehen in langen gelben Nadeln, während die Flüssigkeit orangerot gefärbt bleibt. Aus heißem Wasser umkristallisiert, bildet sie orangegelbe Prismen, die den Schmelzpunkt 237° zeigen. Die Amidosäure ist eine schwache Säure; sie wirkt auf Lackmuspapier noch ganz schwach ein, doch gelang es mir nicht, einen Ester der Säure darzustellen.

Analyse:

N-Bestimmung.

($C_{10}H_8N_2O_2$. Mol.-Gew.: 188.)

0,1691 g Subst. ergaben bei 20°
und 732 mm 22,5 ccm N.

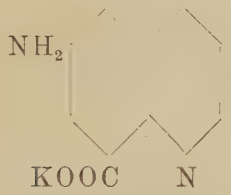
Berechnet:	Gefunden:
14,89% N.	14,58% N.

C- und H-Bestimmung.

0,1048 g Subst.: 0,244 g CO_2, 0,0427 g H_2O.
($C_{10}H_8N_2O_2$. Mol.-Gew.: 188.)

Berechnet:	Gefunden:
63,82 % C.	63,50 % C.
4,20 % H.	4,55 % H.

Kaliumsalz der p-Amido-o-Chinolinkarbonsäure.



Durch Neutralisieren der wässerigen Lösung der Säure mit reinem Kaliumkarbonat erhält man das Kaliumsalz. Es ist in Wasser außerordentlich leicht löslich, so daß man beinahe bis zur Trockene eindampfen muß, um das Salz in festem Zustand zu erhalten. Es gelang mir nicht, das Kaliumsalz umzukristallisieren, weswegen ich auch einen zu hohen Gehalt an Kalium fand.

Analyse.

K-Bestimmung.

0,3358 g Subst.: 0,1332 g K_2SO_4.
($C_{10}H_7N_2O_2K$. Mol.-Gew.: 226.)

Berechnet:	Gefunden:
17,25 % K.	17,81 % K.

Die Analyse wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure und darauffolgendes Glühen ausgeführt.

Zusammenstellung.

1. Die zuerst von Howitz und Schweisthal[1] und später von Kern[2] und Bercher[3] beobachtete Tatsache, daß bei der Einführung von Chlor für die Amidogruppe über die Diazoverbindung nach Sandmeyer bei denjenigen Bromamidochinolinen, in denen Brom- und Amidogruppe zueinander in der Ortho-Stellung stehen, ein vollständiger oder unter Umständen teilweiser Austausch von Brom gegen Chlor stattfindet, konnte ich auch bei Brom-Amido-o-Toluchinolinen in zwei Fällen bestätigen.

Ana-Brom-p-Amido-o-Toluchinolin liefert unter den genannten Bedingungen glatt und in guter Ausbeute das p-ana-Dichlor-o-Toluchinolin, während bei p-Brom-ana-Amido-o-Toluchinolin durch die gleiche Reaktion nur ein teilweiser Ersatz von Brom durch Chlor stattfindet. Es scheint hier die in Para-Stellung zur Amidogruppe und in Meta-Stellung zum Bromatom stehende Methylgruppe, ähnlich wie das von Kern[4] und Bercher[5] für ein in der gleichen Stellung befindliches Halogenatom nachgewiesen ist, die Beweglichkeit des in Ortho-Stellung zur Amidogruppe stehenden Bromatoms erheblich abzuschwächen.

2. Ana-Jod-p-Brom- sowie p-Jod-ana-Brom-o-Toluchinolin sind leicht aus den entsprechenden Brom-Amido-o-Toluchinolinen durch Einführung von

[1] Schweisthal, Inaug.-Diss. Frbg. 1905.
[2] Kern, Inaug.-Diss. Frbg. 1906.
[3] Bercher, Inaug.-Diss. Frbg. 1907.
[4] Kern, Inaug.-Diss. Frbg. 1906.
[5] Bercher, Inaug.-Diss. Frbg. 1907.

Jod über die Diazoverbindung zu erhalten, und die Reaktionen verlaufen glatt und ohne Austausch der Halogene untereinander.

3. Die beiden von mir dargestellten Jod-Brom-o-Toluchinoline sind zwar sehr schwache Basen, bilden aber doch noch Platinsalze und, wenn auch schwierig, Jodmethylate. Sie sind durch einige Salze näher charakterisiert worden.

4. Ana-Brom-o-Toluchinolin läßt sich mit CrO_3 in schwefelsaurer Lösung verhältnismäßig leicht zu der entsprechenden Karbonsäure oxydieren.

Etwas schlechter und mit weniger guter Ausbeute verläuft der gleiche Oxydationsprozeß beim p-Nitro-o-Toluchinolin.

5. Sowohl von der ana-Brom- als auch von der p-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure sind mit Säuren und mit Basen Salze dargestellt worden. Ferner wurden auch Ester gewonnen, und es konnte festgestellt werden, daß diese nicht nur durch direkte Veresterung mit Alkohol und Salzsäure sondern auch durch Umsetzung des Silbersalzes mit Halogenalkyl zu erhalten sind. Eine Betainbildung findet dabei nicht statt.

6. Die p-Nitro-o-Chinolinkarbonsäure konnte nach der üblichen Methode mittels Zinnchlorür und Salzsäure zu der entsprechenden Amidosäure reduziert werden.

Diese Amidosäure hat nur noch schwach saure Eigenschaften; es wurden von ihr einige Salze dargestellt und untersucht.

Die vorliegende Arbeit wurde in der philosophischen Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br. auf Veranlassung von Herrn Dr. J. Howitz ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Dr. Howitz für die mir jederzeit freundlichst geleistete Hilfe und Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. Br., Juli 1910.

Bruno Kuenzer.